

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019314

International filing date: 24 December 2004 (24.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-432878  
Filing date: 26 December 2003 (26.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

04.01.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 2 月 2 6 日  
Date of Application:

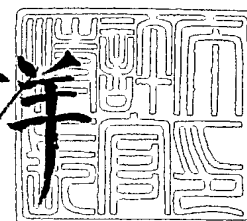
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 4 3 2 8 7 8  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 4 3 2 8 7 8 ]

出      願      人            三井化学株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    2 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P0002887  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内  
    【氏名】 寺内 知哉  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内  
    【氏名】 稲富 裕司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内  
    【氏名】 松田 俊範  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内  
    【氏名】 小林 祐子  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内  
    【氏名】 小出 哲裕  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005887  
    【氏名又は名称】 三井化学株式会社  
    【代表者】 中西 宏幸  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 005278  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

支持体の上に設けた感光層に、水に溶出し得る成分が  $10\ \mu\text{m}$  以下のドメインサイズで存在していることを特徴とする、光の照射によって感光層表面が親インク性に変化する性質を有する平版印刷用原版。

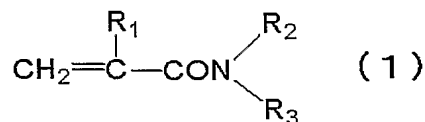
## 【請求項 2】

支持体の上に設けた感光層に、水に溶出し得る親水性樹脂を含有することを特徴とする、光の照射によって感光層表面が親インク性に変化する性質を有する平版印刷用原版。

## 【請求項 3】

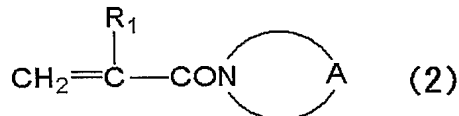
水に溶出し得る成分が、少なくとも下記一般式 (1) (化 1) 及び／または (2) (化 2) で示される N-アルキルまたは N-アルキレン置換 (メタ) アクリルアミド系化合物を反応して得られる親水性樹脂を含むものである、請求項 1 記載の平版印刷用原版。

## 【化 1】



(式中  $\text{R}_1$  は、水素原子またはメチル基、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  は、水素原子、低級アルキルまたは低級アルコキシ基を表す。)

## 【化 2】

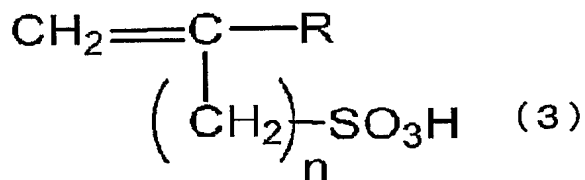


(式中  $\text{R}_1$  は、水素原子またはメチル基、 $\text{A}$  は、 $(\text{CH}_2)_n$  (但し、 $n$  は 4～6 の整数を示す) または  $(\text{CH}_2)_{20}$  を表す。)

## 【請求項 4】

親水性樹脂が、更に下記一般式 (3) (化 3) で示される化合物および／またはそれらの塩類から選ばれる 1 種以上の化合物を反応させて得られるものである請求項 3 記載の平版印刷用原版。

## 【化 3】



(式中  $\text{R}$  は、水素原子または低級アルキル基、 $n$  は 1～8 の整数を示す。)

## 【請求項 5】

感光層が、少なくとも架橋剤と反応し得る架橋基を有する親水性樹脂、架橋剤および光吸収剤を含む感光性樹脂組成物を架橋してなるものである請求項 1 乃至 4 記載の平版印刷用原版。

## 【請求項 6】

感光層が、少なくとも架橋剤と反応し得る架橋基を有する親水性樹脂、架橋剤、有機微粒子および光吸収剤を含む感光性樹脂組成物を架橋してなるものである請求項 1 乃至 4 記載の平版印刷用原版。

## 【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 記載の平版印刷用原版に光を照射して得られた平版印刷用版。

【書類名】明細書

【発明の名称】平版印刷用原版及び平版印刷用版

【技術分野】

【0001】

本発明は印刷用の原版、特に湿し水を用いる平版印刷用原版に関するものであり、さらに詳しくは、近赤外領域の光に感光し、版に直接レーザー光で描画できる平版印刷用原版、及び該原版に光照射して得られる平版印刷用版に関するものである。

【背景技術】

【0002】

平版印刷版とは平版印刷に用いられる印刷版であり、印刷版の表面はインクを付着する画線部と、インクを付着せずに反発する非画線部とからなっている。通常、非画線部は水を吸着し保持する表面になっており、実際の印刷ではまず非画線部に水を与えることにより非画線部がインクを反発するようになる。したがって、平版印刷版において、非画線部は親水性材料からなっており、この親水性材料の特性は平版印刷版の性能を大きく左右する。

【0003】

平版印刷版として最も普及している印刷版は通常PS版と呼ばれている。PS版は、表面を砂目立てした陽極酸化アルミニウム板を親水性材料とし、この陽極酸化アルミニウム板の上にインク付着性の感光性材料からなる層が形成している。このPS版は、画像に従い露光を行い、画線部以外の感光層材料を除去し、下地の親水性アルミニウム表面を露出させることにより、印刷版上に画線部と非画線部からなる画像が形成する。

【0004】

露光後に感光層を除去するプロセスは現像と呼ばれるが、通常アルカリ性の溶液や、有機溶媒が用いられるので、現像液の廃液の処分が印刷操作における大きな負担となっている。特に近年では、環境問題への意識の高まりと共に、環境に完全に無害な状態で廃液を処理することが要求されている。また、現像には専用の装置が必要であり、この装置導入による高コスト化や、十分な作業スペース確保の必要性等の問題もあり、現像を必要としない印刷版が求められている。

【0005】

現像工程の不要な版として、例えば、特許文献1（特開平8-282142号公報）に、非画線部が親水性膨潤層からなる版が開示されている。この版は、親水性膨潤層を成膜してから感光性物質をこの親水性膨潤層に吸収させて感光性を持たせているものであり、画像部は、露光により親水性膨潤層中の感光性物質が反応して親水性を失うものである。

【0006】

しかしながら、この方式においては、非画像部に不要な感光性物質が残っているため、露光後に非画像部の感光性物質を洗い流すリンス処理の工程を必要とするという問題点が残っている。

【0007】

また、特許文献2（特開平7-314934号公報）には、チタンまたはチタン酸化物などの、無機系の光吸収層の上に、シリコン樹脂からなる撥インク層を積層した構成の版が開示されている。この版はシリコン樹脂層がインクをはじいて非画線部となり、近赤外光の照射により画線部が形成されるが、印刷に際しては、光を照射した後にシリコン樹脂層を除去し、親インク性の基体表面を露呈させるものである。即ちこのシリコン樹脂層を完全に除去するためには、拭き取り操作が必要となり、シリコン樹脂の拭き取りが不十分な場合は、照射部にインクが十分に付着せず画線部に欠陥が生じ、うまく印刷できないという欠点を有している。

【0008】

さらに、特許文献3（特開2001-109141号公報）には、親水層に水溶性高分子化合物を添加した印刷版が開示されている。しかしながら、この版はレーザーを照射した親水層について、熱エネルギーによりその部分の親水層を化学反応（燃焼、溶解、分解

、気化、爆発)や物理変化を生じさせ、結果としてレーザー照射部について親水層の密着性を低下させ、そのレーザー照射部を選択的に除去するという所謂アブレーション機構を取るものであり、この為、水を含ませたパッド等による拭き取り操作を必要とするという問題点を有している。

【0009】

また、最近では現像工程を印刷機上で行う、いわゆる機上現像方式も考案されている。これら機上現像方式においては、露光後の不要部を印刷機で、現像処理液を用いずに、湿し水により除去または、印刷機中の圧胴やブランケット胴との接触により機械的に除去する方式が用いられている。例えば、特許文献4(特開平9-127683号公報)、特許文献5(特開平9-171249号公報)には、親水性支持体に露光により溶融・融着して親インク性に変化する水分散性熱可塑性樹脂粒子を含有する感光層からなる版が開示されている。これらの版の感光層は、未露光部が水に溶解する為、印刷機上での湿し水による現像が可能となっている。

【0010】

しかし印刷機上で現像した場合、現像装置の設置・導入や実質的な現像操作が不要となるメリットはあるものの、露光後の不要成分により、湿し水やインクを汚染するだけでなく、版の湿度管理に厳しさが要求されるという欠点を有する。

【0011】

湿式現像も印刷機上現像も必要としない版として、特許文献6(特開平7-1850号公報)には、親水性樹脂中に、該親水性樹脂中の親水基と反応する親油性物質を含むマイクロカプセルを含有する感光層からなり、光の照射によりマイクロカプセルを破壊して親水性樹脂を親油化する技術が開示されている。しかしこの方法は、解像度を上げたり、地汚れを防止するには、マイクロカプセルの粒径を小さくしなければならず、製造が非常に困難であった。また、サーマルヘッドによる印字では熱と圧力により比較的きれいにマイクロカプセルが壊れるが、光照射による印字においてはマイクロカプセルが均一に壊れず、解像度に劣るという欠点を有するものである。

【0012】

また、本出願人は、現像や拭き取り操作が不要な版として、親水性ポリマー、架橋剤及び光吸収剤からなる感光性樹脂組成物、あるいは親水性ポリマー、架橋剤、光吸収剤及び疎水性ポリマーからなる感光性樹脂組成物を架橋した親水性樹脂感光層からなり、光の照射により表面が親水性から親インク性に変化する平版印刷用の版の特許文献7(国際公開第01/083234号)を開示している。この版は、光照射部の表面だけが変化するため感度、解像度に優れている。しかしながら、一旦非画線部に付着してしまったインクを完全に取り去るための改良が望まれていた。

【特許文献1】特開平8-282142号公報

【特許文献2】特開平7-314934号公報

【特許文献3】特開2001-109141号公報

【特許文献4】特開平9-127683号公報

【特許文献5】特開平9-171249号公報

【特許文献6】特開平7-1850号公報

【特許文献7】国際公開第01/083234号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

親水性材料である陽極酸化アルミニウムは平版の親水性材料として実用上優れており、この為、広く使用されている。現像工程を不要化する為の一つの手段として、陽極酸化アルミニウムと同等以上の印刷適正を有し、安価で簡易に製造できる樹脂を用いた印刷版用親水性材料が種々検討されているが、インクと同じく有機化合物で構成された親水層は該して、その親水性が陽極酸化アルミニウムと比べ劣る傾向にある。すなわち、水に対して十分な濡れ性を有する親水層であっても、有機化合物で構成されていることに由来し、同

時にインクとの接着性も上昇してしまいがちである為、特に、一度印刷版面上に付着したインクが取れ難く、この為適切な印刷物を得ることが困難である場合が往々にして発生しがちであることがわかった。

【0014】

したがって本発明の課題は、近赤外領域の光に感光し、版に直接レーザー光で描画でき、且つ現像や拭き取り操作が不要で、印刷時に非画線部にインクが付着した際にも、インク汚れが速やかに解消される感光層を有する平版印刷用原版およびその原版から得られる平版印刷用版を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは鋭意検討した結果、光の照射によって感光層表面が親インク性に変化する性質を有する平版印刷用原版を製造するにあたり、支持体上に設けた感光層に、水に溶出し得る成分が存在している場合、また、感光層に水に溶出し得る親水性樹脂を含有することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を解決した。即ち本発明は、以下に記述するものである。

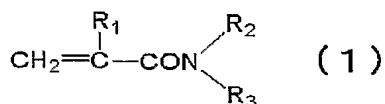
(1) 支持体の上に設けた感光層に、水に溶出し得る成分が  $10\ \mu\text{m}$  以下のドメインサイズで存在していることを特徴とする、光の照射によって感光層表面が親インク性に変化する性質を有する平版印刷用原版。

(2) 支持体の上に設けた感光層に、水に溶出し得る親水性樹脂を含有することを特徴とする、光の照射によって感光層表面が親インク性に変化する性質を有する平版印刷用原版。

(3) 水に溶出し得る成分が、少なくとも下記一般式 (1) 及び／または (2) で示される N-アルキルまたは N-アルキレン置換 (メタ) アクリルアミド系化合物を反応して得られる親水性樹脂を含むものである、(1) 記載の平版印刷用原版。

【0016】

【化1】

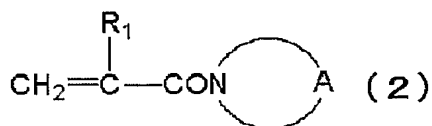


【0017】

(式中  $\text{R}_1$  は、水素原子またはメチル基、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  は、水素原子、低級アルキルまたは低級アルコキシ基を表す。)

【0018】

【化2】



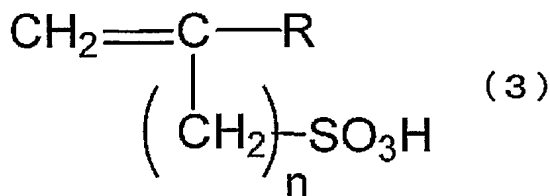
【0019】

(式中  $\text{R}_1$  は、水素原子またはメチル基、Aは、 $(\text{CH}_2)_n$  (但し、 $n$  は 4 ~ 6 の整数を示す) または  $(\text{CH}_2)_{20}(\text{CH}_2)_2$  を表す。)

(4) 親水性樹脂が、更に下記一般式 (3) で示される化合物および／またはそれらの塩類から選ばれる 1 種以上の化合物を反応させて得られるものである (3) 記載の平版印刷原版。

【0020】

【化3】



【0021】

(式中Rは、水素原子または低級アルキル基、nは1～8の整数を示す。)

(5) 感光層が、少なくとも架橋剤と反応し得る架橋基を有する親水性樹脂、架橋剤および光吸収剤を含む感光性樹脂組成物を架橋してなるものである(1)乃至(4)記載の平版印刷用原版。

(6) 感光層が、少なくとも架橋剤と反応し得る架橋基を有する親水性樹脂、架橋剤、有機微粒子および光吸収剤を含む感光性樹脂組成物を架橋してなるものである(1)乃至(4)記載の平版印刷用原版。

(7) (1)乃至(6)記載の平版印刷用原版に光を照射して得られた平版印刷用版。

【発明の効果】

【0022】

本発明の平版印刷用原版を用いれば、現像や拭き取り等の工程が不要で、且つ、印刷時に非画線部にインクが付着した際にも、インク汚れが速やかに解消される、印刷版を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明に係る平版印刷用原版、それから得られる平版印刷用の版およびその製造方法について、詳細に説明する。

【0024】

本発明の平版印刷用原版は、光の照射によって感光層表面が親インク性に変化する性質を有するものであり、光を照射した部分の感光層がアブレーションにより取り除かれることはない。したがって、本発明の印刷版は、光の照射後に現像や拭き取り等の工程を不要とすることができるものである。

【0025】

本発明で得られる平版印刷用原版は、光の照射によって感光層表面が親インク性に変化する性質を有する平版印刷用原版であって、支持体の上に設けた感光層に、水に溶出し得る成分が10 μm以下のドメインサイズで存在していることを特徴とするものであり、この条件を満たせば感光層の組成・種類等は特に問わず、本発明に属するものである。好ましくは水に溶出し得る成分が6 μm以下のドメインサイズであり、さらに好ましくは4 μm以下である。下限は特に制限されないが、後述する親水性向上のメカニズムから考慮すると0.01 μm以上が好ましい。なお、本発明におけるドメインとは、マトリクス中に島状に存在する部分、即ち、所謂海島状に相分離した構造における、島状の部分の意味する。このドメインの存在およびそのサイズ(ドメインサイズ)は、印刷版を、例えば走査型電子顕微鏡等により観察することで確認することができる。より具体的には、例えば、印刷版を水につける前の状態とつけた後の状態を観察することで確認し得る。また、水に溶出した成分は、例えば溶出水を適当な濃度に濃縮した後、GPCやNMRを用い分析することにより、確認することができる。

【0026】

水に溶出し得る成分が10 μm以下のドメインサイズで存在していることにより、印刷時に該成分が効率良く、水あるいは湿し水に溶出され、良好な親水性、特に非画線部に付着したインクを洗い流す役割を担っていると考えられる。同時に水(湿し水)に溶出した後の部分が空隙となり、保水性への寄与を行っていると考えられる。また、該成分が、自由度の高い分子運動性を有していることに由来し、該成分の水(湿し水)の保持力が向上



し、結果的に印刷版面が乾きにくい版となり、良好な性能を発揮しているとも考えられる。水に溶出し得る成分のドメインは画線部においても存在するが、 $10\mu\text{m}$ 以下のサイズであること、および後述する有機微粒子の存在により、良好な着インク性を保持することができる。

#### 【0027】

ここで水に溶出し得る成分は、主成分として、親水性樹脂を含有するものであることが好ましい。親水性樹脂とは、親水基として、例えば、水酸基、アミド基、スルホンアミド基、オキシメチレン基、オキシエチレン基等、更にカルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基等の酸性基やこれら酸性基のアルカリ金属塩やアミン塩等を有する樹脂であり、水に対する溶解性を有する樹脂である。水に対する溶解度は、具体的には、 $25^{\circ}\text{C}$ において、水に20質量%以上溶解することが好ましく、更に好ましくは50質量%以上であり、80質量%以上であることがより更に好ましい。

#### 【0028】

なお本発明において、該親水性樹脂は、後述する架橋用親水性樹脂と区別する為、非架橋用親水性樹脂と記す。非架橋用親水性樹脂は、良好な親水性と版の耐久性および印刷時の非架橋用親水性樹脂成分の持続的な溶出効果を得る為に、粘度と分子量が10質量%水溶液とした時の $25^{\circ}\text{C}$ におけるブルックフィールド粘度が10,000センチポイズ以下であることが好ましく、より好ましくは、5,000センチポイズ以下であり、更に好ましくは、1,000センチポイズ以下である。また、重量平均分子量(Mw)は1,000以上であることが好ましく、Mwが3,000以上であることがより好ましく、更には10,000以上であることが好ましい。

#### 【0029】

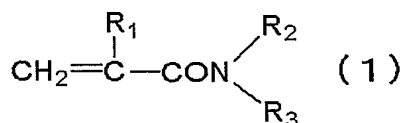
本発明において非架橋用親水性樹脂のより具体的な例としては、以下の樹脂を挙げることができる。即ち、ポリ酢酸ビニルのけん化物類、セルロース類、ゼラチン、前記した親水性基を有する不飽和単量体類やN-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、酢酸ビニル、ビニルエーテル等を重合、共重合してなる樹脂及びその加水分解樹脂等である。

#### 【0030】

さらに本発明の非架橋用親水性樹脂は、好ましくは、少なくとも下記一般式(1)及びまたは(2)で示される(メタ)アクリルアミドを含むN-アルキルまたはN-アルキレン置換(メタ)アクリルアミドを用いて反応して得られるものである。

#### 【0031】

##### 【化4】

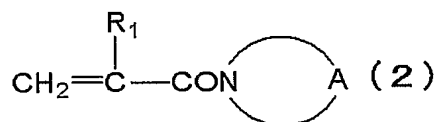


#### 【0032】

(式中 $\text{R}_1$ は、水素原子またはメチル基、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ は、水素原子、低級アルキルまたは低級アルコキシ基を表す。)

#### 【0033】

##### 【化5】



#### 【0034】

(式中 $\text{R}_1$ は、水素原子またはメチル基、Aは、 $(\text{CH}_2)_n$ (但し、 $n$ は4~6の整数を示す)または $(\text{CH}_2)_{20}(\text{CH}_2)_2$ を表す。)

一般式(1)及び(2)中、低級アルキル基とは具体例としてメチル基、エチル基、ブ

ロピル基、ブチル基等が挙げられ、低級アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。より好ましくは、上記化合物(1)のR<sub>2</sub>はメチル基またはエチル基であり、R<sub>3</sub>は、水素原子、メチル基、エチル基またはプロピル基である。

#### 【0035】

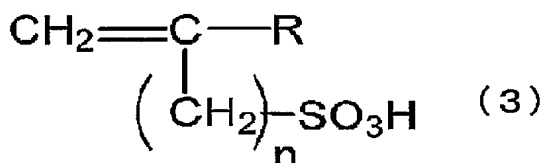
該化合物(1)、(2)で表されるN-アルキルまたはN-アルキレン置換(メタ)アクリルアミドの具体例としては、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-(メタ)アクリロイルピロリジン、N-(メタ)アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルヘキサヒドロアゼピン、N-アクリロイルモルホリン、メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド等を挙げることができる。なお、本発明における記述において、(メタ)アクリルアミド等は、アクリルアミドとメタアクリルアミドの両者を意味する。これらのモノマーの中で、アクリルアミドをモノマーとして用い重合して得られるものであるものがより更に好ましい。もちろん、上記化合物は2種以上を用いることができる。さらに、前記化合物(1)、(2)で表される化合物を非架橋用親水性樹脂のモノマーとして用いた場合の使用量は、非架橋用親水性樹脂中に好ましくは60質量%以上、より好ましくは60~99.9質量%、より更に好ましくは60~99質量%である。上記化合物を使用することにより、本発明の平版印刷用原版は良好な親水性を発揮することができる。

#### 【0036】

該非架橋用親水性樹脂は、さらに、下記一般式(3)で示される化合物および/またはそれらの塩類から選ばれる1種以上の化合物をモノマーとして使用し得られるものであることが好ましい。一般式(3)で示される化合物のモノマーの使用量は、非架橋用親水性樹脂の全使用量に対して、好ましくは0.01~10質量%、より好ましくは0.1~5質量%、更に好ましくは、0.2~3質量%である。

#### 【0037】

##### 【化6】



#### 【0038】

(式中、Rは水素原子または低級アルキル基、nは1~8の整数を示す。)

一般式(3)で表わされる化合物を用いることにより、非架橋用親水性樹脂の親水性を更に良好なものとすることができる。

#### 【0039】

一般式(3)中、Rは、水素原子または低級アルキル基を示し、低級アルキル基としては、好ましくは炭素数1~3のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基等が挙げられる。nは、1~8の整数を示し、好ましくはn=1である。

#### 【0040】

一般式(3)で表わされる化合物の具体例としては、例えばアリルスルホン酸、アリルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸カリウム、メタリルスルホン酸、メタリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸カリウム、メタリルスルホン酸塩アンモニウム等を例示することができる。特にメタリルスルホン酸、メタリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸カリウムが好ましい。

#### 【0041】

非架橋用親水性樹脂のその他の組成としては、後述する架橋用親水性樹脂の項で記載す

るモノマーをはじめ、各種のモノマーを、親水性を損ねない範囲内で使用することができる。特に好ましい官能基としては、カルボキシル基およびそれらの塩類やスルホン酸基およびそれらの塩類を有することが親水性を向上する為好ましい。ただし、非架橋用親水性樹脂は、後述する架橋剤と反応を起こさない、あるいは、後述する架橋用親水性樹脂と架橋剤との反応性と比較して、明確に反応性の差を有している組成となっていることが好ましい。

#### 【0042】

本発明の平版印刷用原版において、支持体上に形成する感光層は、特に限定されないが、親水性樹脂、架橋剤、および光吸収剤、更に好ましくは有機微粒子を含有する感光性組成物を基盤に塗布した後に架橋することにより得られたものであることが好ましい。

#### 【0043】

ここで、本発明において感光性樹脂組成物に含まれる親水性樹脂とは、架橋剤と反応する官能基を有する架橋用親水性樹脂と、水に溶出し得る能力を有する前述の非架橋用親水性樹脂との少なくとも二種を有することが好ましい。非架橋用親水性樹脂は前述の通り、架橋剤と反応する官能基を有さず、印刷版を作製した後にも、水や湿し水に版を浸した際に溶出し得る能力を有するものである。架橋用親水性樹脂が架橋することにより、支持体上の感光層は印刷時にも形態を崩すことなく、印刷に供することができ、一方で、硬化した感光層内で、遊離し得る非架橋用親水性樹脂が、非面線部に付着したインク汚れを解消する働きを示すものと考えられる。また、感光性組成物中の有機微粒子は、光を照射した際に発泡、あるいは熱融着することにより、光を照射した部分の感光層表面の親水性が失われ、親インク性へ変化すると考えられる。上記の有機微粒子の熱変化による、親インク性への変化を効率よく行う為に、光吸収剤は感光層に含有していることが好ましい。

#### 【0044】

以下、本発明の感光性樹脂組成物に含有される架橋用親水性樹脂について説明する。本発明の架橋用親水性樹脂は、親水基および架橋剤と反応し得る官能基（架橋官能基）を有するものであることが好ましい。該架橋用親水性樹脂は、適宜、該親水基および架橋官能基を有するモノマー（架橋性モノマー）を2種類以上用い、共重合させることにより得ることができる。

#### 【0045】

架橋官能基は、架橋剤と反応し、親水性樹脂を硬化させる役割を担っており、親水性樹脂の親水性を阻害しない範囲内で十分な硬化作用を付与し得ることが必要である。この為、上記親水性樹脂は、モノマーとして該架橋性モノマーを好ましくは0.1～30質量%、より好ましくは1～25質量%、更に好ましくは3～25質量%含むものを重合して得られる樹脂であることが好ましい。

#### 【0046】

架橋官能基としては、例として水酸基、アミド基、アミノ基、イソシアナート基、グリシジル基、オキサゾリン基、メチロール基、及びメチロール基とメタノールやブタノール等のアルコールとが縮合したメトキシメチル基やブトキシメチル基等、更にカルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基等の酸性基やこれら酸性基のアルカリ金属塩やアミン塩等が挙げられ、架橋剤の選択に応じて、該架橋官能基も選択することができるが、親水性を阻害せずに架橋反応を生じ得る官能基として水酸基がより好ましい。

#### 【0047】

水酸基を有するモノマーの具体例としては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、メチロール（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。特に、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートおよびメチロール（メタ）アクリルアミドが好ましい。

#### 【0048】

なお、前述の通り、非架橋用親水性樹脂においては、架橋剤と反応を起こさない、あるいは、架橋用親水性樹脂と架橋剤との反応性と比較して、明確に反応性の差を有している

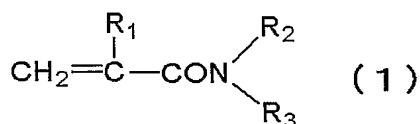
組成となっていることが好ましい。したがって、非架橋用親水性樹脂においては、この観点から、特に上記の水酸基を有するモノマーの使用量は、5質量%以下であることが好ましく、より好ましくは、2質量%以下であり、更に好ましくは、0.5質量%以下である。

## 【0049】

感光層中に水に溶解し得る成分が10 $\mu$ m以下のドメインサイズで存在する形態を実現する為に、架橋用親水性樹脂の組成は、記述の非架橋用親水性樹脂と類似していることが好ましい。具体的には、本発明の架橋用親水性樹脂は、非架橋用親水性樹脂が前述の一般式(1)及びまたは一般式(2)で表される化合物を反応して得られたものを用いる場合、非架橋用親水性樹脂も同様に、少なくとも下記一般式(1)及びまたはまたは(2)で示される(メタ)アクリルアミドを含むN-アルキルまたはN-アルキレン置換(メタ)アクリルアミドを用いて反応して得られるものであることが好ましい。

## 【0050】

## 【化7】

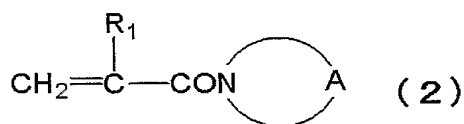


## 【0051】

(式中R<sub>1</sub>は、水素原子またはメチル基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は、水素原子、低級アルキルまたは低級アルコキシ基を表す。)

## 【0052】

## 【化8】



## 【0053】

(式中R<sub>1</sub>は、水素原子またはメチル基、Aは、(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (但し、nは4~6の整数を示す) または(CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を表す。)

一般式(1)及び(2)中、低級アルキル基とは具体例としてメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられ、低級アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。より好ましくは、上記化合物(1)のR<sub>2</sub>はメチル基またはエチル基であり、R<sub>3</sub>は、水素原子、メチル基、エチル基またはプロピル基である。

## 【0054】

これらのモノマーの具体例は、前述の非架橋用親水性樹脂の項で記述した通りであるが、これらのモノマーの中で、アクリルアミドをモノマーとして用い重合して得られるものであることがより好ましい。

## 【0055】

もちろん、上記化合物は2種以上を用いることができる。上記化合物(1)、(2)の使用量は、架橋性親水性樹脂中に好ましくは60質量%以上、更に好ましくは60~99.9質量%、より好ましくは60~99質量%である。上記化合物を使用することにより、架橋用親水性樹脂の親水性を良好なものとすることができ、本発明の平版印刷用版は良好な親水性を発揮することができる。

## 【0056】

上記架橋用親水性樹脂は、7質量%水溶液とした時の25℃におけるブルックフィールド粘度が50,000センチポイズ以下、好ましくは、10,000センチポイズ以下であることが好ましい。該粘度範囲内であることにより、親水性樹脂を有機微粒子、架橋剤、光吸収剤等の親水性樹脂以外の材料と混合する際の作業性を良好なものとするができる。また、感光性樹脂組成物水溶液を基盤に塗布する際の作業性も良好なものとするこ

とができ、塗布物の塗りムラの発生を防止することができる。なお、本発明における、ブルックフィールド粘度は、7質量%水溶液に調整した試料溶液を25℃に調温した後、市販のブルックフィールド粘度計（ブルックフィールド社製）やB型粘度計（東機産業社製）を用いて測定して得られる粘度である。

#### 【0057】

感光性樹脂組成物に用いられる架橋用親水性樹脂は、重量平均分子量（Mw）が200,000以上であることが好ましく、Mwが300,000以上であることがより好ましい。架橋用親水性樹脂の分子量が上記数値を有するものであることにより、本発明の平版印刷用版は版の親水性を低下させることなく、良好な耐刷性能を発揮することができる。なお、分子量値は例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）等の測定により得ることができる。

#### 【0058】

さらに、親水性樹脂（架橋用親水性樹脂および非架橋用親水性樹脂の両者とも）は、上記のモノマーの他に、樹脂の親水性を損ねない範囲で各種のモノマーを用いることができる。以下に具体的に例示するが、これらのモノマーも、後述する架橋剤の種類に応じて架橋反応を生じるモノマーとなり得る場合もある。したがって、特に非架橋用親水性樹脂に用いる際には注意が必要である。

#### 【0059】

まず、アミド基を有するモノマーとして、前記（1）、（2）で示した（メタ）アクリルアミドを含むN-置換（メタ）アクリルアミド誘導体の他に、無置換又は置換イタコン酸アミド、無置換又は置換フマル酸アミド、無置換又は置換フタル酸アミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、スルホン酸プロピル（メタ）アクリルアミド、メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。前記イタコン酸アミド等の二塩基酸アミドの場合は一方のカルボキシル基がアミド化されたモノアミドであっても良く、両方のカルボキシル基がアミド化されたジアミドであっても良い。

#### 【0060】

グリシジル基を有するモノマーとして、グリシジル（メタ）アクリレート、パラビニルフェニルグリシジリエーテル等が挙げられる。

#### 【0061】

カルボキシル基を有するモノマーとして、（メタ）アクリル酸等の一塩基不飽和酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸及びその無水物等の二塩基不飽和酸やこれら二塩基不飽和酸のモノエステル、モノアミド等が挙げられる。

#### 【0062】

スルホン酸基を有するモノマーとして、スルホエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルメチルスルホン酸、イソプロペニルメチルスルホン酸、（メタ）アクリル酸にエチレンオキシド、又はプロピレンオキシドを付加したアルコールの硫酸エステル（例えば、三洋化成工業（株）：商品名エレミノールRS-30）、（メタ）アクリロイロキシエチルスルホン酸、モノアルキルスルホコハク酸エステルとアリル基を有する化合物とのエステル、モノアルキルスルホコハク酸エステルとグリシジル（メタ）アクリレートとの反応生成物等が、ホスホン酸基を有する重合性不飽和モノマーとしては、ビニルリン酸、リン酸モノ（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリレート、リン酸モノアルキルエステルのモノ（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリレート等が挙げられる。

#### 【0063】

これらのカルボキシル基、スルホン酸基は、アルカリ金属、アルカリ土類金属やアミン類で中和されていても良い。中和に用いられるアルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等が、アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウム等が、及びアミン類としては、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノール

アミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

【0064】

重合するに際しては、更に前記したこれらのモノマーと共重合可能なモノマーを必要に応じて併用しても良い。共重合可能なモノマーとしては、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル等が挙げられる。

【0065】

また、2重結合を二つ以上有する多官能型モノマーを用いても良い。これら多官能型モノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、エチレンビスアクリルアミド、エチレンビスメタアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタアクリレート、ジエチレングリコールアクリレート、ジエチレングリコールメタアクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルアクリルアミド、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリル酸ペンタエリスリトール等を例示することができる。これら多官能型モノマーの量としては、親水性樹脂を構成する全モノマーに対し、0.005～5質量%であることが好ましい。更に好ましくは、0.01～2質量%である。

【0066】

本発明の平版印刷用原版の感光層となる感光性樹脂組成物は、感光層の耐刷性を良好なものとする為に、架橋用親水性樹脂を架橋させ水に不溶性にすることが好ましく、この為、架橋用親水性樹脂と架橋反応を起こし得る架橋剤を用いることが好ましい。本発明の平版印刷用原版に感光層を形成する感光性樹脂組成物に含有される該架橋剤は、具体的には、水性エポキシ樹脂、オキサゾリン樹脂、アミノ樹脂、水性ブロックイソシアネート化合物等から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。なお、架橋反応を促進するために、前記したエポキシ樹脂を用いる際には3級アミン類を、アミノ樹脂を用いる場合は、パラトルエンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸類、塩化アンモニウム等の酸性化合物を併用しても良い。

【0067】

上記樹脂の少なくとも1種を架橋剤として用いることが、硬化速度と感光性樹脂組成物の室温での安定性や感光層の親水性と耐刷性のバランス等から好ましく、その中でもアミノ樹脂を用いることがより好ましい。更にアミノ樹脂としては、メラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂やグリコールウリル樹脂等やこれら樹脂の変性樹脂、例えばカルボキシ変性メラミン樹脂等が挙げられるが、これらの中でも、良好な親水性と耐刷性のバランスを付与し得るものとして、メラミン樹脂が好ましい。メラミン樹脂は、メチル化メラミン樹脂、ブチル化メラミン樹脂等を例示することができ、メチロール基やイミノ基等を有する、所謂、メチロール基型メラミン樹脂、イミノ基型メラミン樹脂、メチロール・イミノ基型メラミン樹脂や、メチロール基およびイミノ基を有さない所謂完全アルキル型メラミン樹脂等を挙げることができる。

【0068】

上記架橋剤の主な役割は、前記架橋用親水性樹脂を架橋し架橋用親水性樹脂を水に不溶性にすることであるが、さらに架橋剤が自己重合性を有する場合には、感光層において該架橋剤が親水性樹脂中に島相を形成し、感光層中の光吸収剤が光を吸収剤して光エネルギーを熱エネルギーに変換した際、発生した熱により島相が発泡し、光照射部表面の親水性を親インク性に変化させることも含まれる。

【0069】

本発明においての感光性樹脂組成物には、光の照射により照射部表面の親水性が親インク性に変化しやすいように更に有機微粒子を用いることが好ましい。該有機微粒子とは、

必要に応じて界面活性剤等の添加剤を加えることにより、あるいは樹脂自身の極性構造により、微細な粒子の状態で水中に分散し得る、水分散有機微粒子を意味する。該有機微粒子は必要に応じて該粒子を覆う保護剤からなるものでも良い。

#### 【0070】

該有機微粒子を得る方法としては、例えば、水中で不飽和モノマーを適宜、乳化剤あるいは分散剤等を使用／あるいは不使用して、重合させ得る方法、より具体的には、乳化重合、ソープフリー乳化重合、沈殿重合、分散重合、不飽和モノマーを懸濁重合することによって得る方法、親水化原料を用いて樹脂骨格中に親水成分を直接導入して自己乳化型あるいはアイオノマー型として得る方法、樹脂を適宜必要に応じて分散助剤や界面活性剤を加え、機械的に強制乳化させることで得る方法、樹脂を可溶性有機溶剤にあらかじめ溶解させた後に水中に分散させる所謂、溶解懸濁法により得る方法、あるいはこれらを適宜複合させ得る方法等をあげることができるが、どのような方法によって得たものであっても良い。

#### 【0071】

該有機微粒子は、より具体的には、例えば、水性分散型ビニルポリマー、共役ジエンポリマー系ラテックス、アクリル系エマルション、水性分散型ポリウレタン樹脂、水性分散型ポリエステル樹脂、水性分散型エポキシ樹脂等が挙げられる他、これら水性分散型ポリマー（樹脂）の混合物、あるいはこれら水性分散型ポリマー粒子の存在下に、例えば、乳化重合等の手法により、異種のポリマー成分を生成させることにより調製した複合粒子等を挙げることができる。

#### 【0072】

上記有機微粒子の役割は、感光層中の光吸収剤が光を吸収剤として光エネルギーを熱エネルギーに変換した際、発生した熱により、有機微粒子が熱的に溶融・融着し、光照射部表面の親水性を親インク性に変化させると推定される。この溶融・融着による親インク性への変化を効率よく行わせるには、有機微粒子の平均粒子径が $0.005 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。更に好ましい平均粒子径は、 $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ である。この粒子径の範囲内であれば、発生した熱で有機微粒子が溶融・融着しやすく、感度に優れ、また感光層非画線部の親水性が低下することもない。なお、ここで平均粒子径は、動的散乱法等により測定し得る重量平均粒子径であり、例えば大塚電子株式会社製のLPA3100等により測定することができる。上記有機微粒子は、感光層中で粒子の形態を保ったまま存在する。即ち、感光層は有機微粒子の存在に由来する、有機微粒子の粒子径と同サイズの $0.005 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の相分離構造を有し、かつ、上記のように、水に溶出する成分に由来する $10 \mu\text{m}$ 以下の相分離構造との2つの相分離構造を有していることが好ましい。

#### 【0073】

また、本発明の感光層は画線部においても、後述する水に溶出し得る成分を $10 \mu\text{m}$ 以下のドメインサイズで含有する。該構造を有しかつ良好な着インク性を発現する為に、水分散有機微粒子は、アクリル系エマルション、水分散ポリウレタン樹脂、水分散ポリエステル樹脂、水分散エポキシ樹脂を用いることがより好ましく、水分散ポリウレタン樹脂、水分散ポリエステル樹脂を用いることが更に好ましい。これらの樹脂の中で、主鎖骨格中に芳香族等の環状構造を有しているものが特に良好な着インク性能と親水性のバランスを有するため、特に主鎖骨格中に環状構造を有した水分散ポリウレタン樹脂、水分散ポリエステル樹脂、水分散エポキシ樹脂が好ましい。

#### 【0074】

これらの有機微粒子は、安定な水分散性を得る為、また非画線部の良好な親水性を発現する等の観点から、酸価を含有することが好ましい。好ましい酸価の範囲としては、それぞれの樹脂の固形分換算における酸価が $1 \sim 80 \text{ KOHmg/g}$ 、より好ましくは $1 \sim 70 \text{ KOHmg/g}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 70 \text{ KOHmg/g}$ の範囲内である。なお、有機微粒子の酸価は、有機微粒子 $1 \text{ g}$ を中和するために必要な水酸化カリウムの $\text{mg}$ 数をいう。酸価の測定方法は、公知の中和滴定により行われるが、有機微粒子の溶解性に優れた

溶剤を使用することが好ましく、具体的には、ジメチルホルムアミドやNメチルピロリドン等が好ましい。終点判断は、フェノールフタレイン等の指示薬による方法でも良いし、電位差滴定による方法でも良い。

#### 【0075】

本発明における感光性樹脂組成物は、光吸収剤を含有していることが好ましい。この光吸収剤は、光を吸収して熱を生じるものあり、光の照射に際しては光吸収剤が吸収する波長域の光を適宜用いる。光吸収剤の具体例としては、シアニン系色素、ポリメチン系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、アントラシアニン系色素、ポルフィリン系色素、アゾ系色素、ベンゾキノロン系色素、ナフトキノロン系色素、ジチオール金属錯体類、ジアミンの金属錯体類、ニグロシン等の各種色素、及びカーボンブラック等が挙げられる。より好ましくはシアニン系色素である。

#### 【0076】

これらの色素に於いては、明室での取り扱い性、露光機に用いる光源の出力や使い易さの点から750～1100nmの領域の光を吸収する色素が好ましく、より具体的には、最大吸収波長 $\lambda_{\max}$ が750～900nmである色素が好ましい。色素の吸収波長域に関しては置換基や $\pi$ 電子の共役系の長さ等により変えることが出来る。また、光熱変換を効果的に行う為に、最大吸収波長における吸光係数 $\epsilon_{\max}$ は $1 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $2 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以上である。これらの光吸収剤は感光性樹脂組成物が含まれる水溶液に溶解していても、又分散していても良いが、感光層中に該光吸収剤を含有し、版に充分な親水性を付与する為に、前記した光吸収剤の中で本発明に於いては、親水性の光吸収剤が好ましい。具体的は、水への溶解性が1質量%以上の光吸収剤が好ましい。

#### 【0077】

本発明の感光性樹脂組成物には、印刷条件に対する安定性を広げるため、種々の界面活性剤を添加しても良い。前記界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤等が挙げられる。また、感光性樹脂組成物水溶液の塗布性を良好化するため、ハジキ防止剤、レベリング剤等の添加剤を添加しても良い。これらの界面活性剤の添加量は、親水性樹脂、架橋剤および有機微粒子の合計100重量部に対して、0.001～5重量部であることが好ましい。

#### 【0078】

本発明において感光層は、上記の感光性組成物を架橋してなるものであるが、その感光性組成物の組成割合は以下の範囲であることで良好な印刷版を提供することができる。感光性樹脂組成物における架橋用親水性樹脂の配合量は、親水性樹脂（架橋用親水性樹脂＋非架橋用親水性樹脂）、架橋剤、有機微粒子および光吸収剤の合計100重量部に対して、10重量部以上であることが好ましい。さらに好ましくは、10重量部以上60重量部以下であることが好ましい。

#### 【0079】

本発明の感光性樹脂組成物における非架橋用親水性樹脂の配合量は、親水性樹脂（架橋用親水性樹脂＋非架橋用親水性樹脂）、架橋剤、有機微粒子および光吸収剤の合計100重量部に対して、0.1重量部以上50重量部未満であることが好ましい。さらに好ましくは、1重量部以上30重量部以下であることが好ましく、さらには、2重量部以上20重量部以下であることが好ましい。また、架橋用親水性樹脂と非架橋用親水性樹脂を合わせた親水性樹脂の合計100重量部に対して、非架橋親水性樹脂が1～70重量部であることが好ましく、より好ましくは5～50重量部である。

#### 【0080】

本発明に於ける感光性樹脂組成物中の上記架橋剤量は、親水性樹脂、架橋剤、有機微粒子および光吸収剤の合計100重量部に対して、3～60重量部の範囲にあることが好ましく、より好ましくは5～50重量部である。架橋剤量が該範囲内にあることにより、本発明の平版印刷用版において、良好な親水性と良好な耐刷性能を発揮することができる。

#### 【0081】



感光性樹脂組成物における、有機微粒子の量は光照射部の親インク化の点からは多い方が好ましいが、多くなり過ぎると版の親水性が低下し、印刷において地汚れを起こし好ましくない。また、少なくなると版の着インク性が低下する為好ましくない。これらの観点から本発明に於ける感光性樹脂組成物中の有機微粒子量は、親水性樹脂（架橋用親水性樹脂＋非架橋用親水性樹脂）、架橋剤、有機微粒子および光吸収剤の合計 100 重量部に対して、固形分として好ましくは 10～80 重量部、更に好ましくは 15～70 重量部の範囲にあることが好ましい。光吸収剤の量が多くなりすぎると版の耐刷性や親水性に悪影響を及ぼし、また、光吸収剤の量が少なくなりすぎると前記光吸収剤の効果が小さくなり好ましくない。これらの観点から、本発明の感光性樹脂組成物における光吸収剤の配合比は、親水性樹脂（架橋用親水性樹脂＋非架橋用親水性樹脂）、架橋剤、有機微粒子および光吸収剤の合計 100 重量部に対して、光吸収剤 2～40 重量部であることが好ましく、2～30 重量部であることがより好ましい。

#### 【0082】

本発明の平版印刷用原版においては、基盤に直接または他の層を介して感光層を設けるが、その際用いる基板の具体例としては、アルミ板、銅板、ステンレス板、銅板等の金属板やポリエステル、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ABS樹脂等のプラスチックフィルムや紙、アルミ箔ラミネート紙、金属蒸着紙、プラスチックフィルムラミネート紙等が挙げられる。これらの基材の厚さは特に制限はないが通常 100～400  $\mu\text{m}$  程度である。又、これらの基材は密着性の改良等のために酸化処理、クロメート処理、サンドブラスト処理、コロナ放電処理等の表面処理を施してもよい。また、基盤と感光層との密着性を高める等も目的で基盤と感光層との間にプライマー層を設けることもできる。プライマー層としては、上記有機微粒子を用いることが好ましい。

#### 【0083】

本発明の水に不溶の親水性樹脂からなる感光層は、親水性樹脂、架橋剤、有機微粒子および光吸収剤を含有する感光性樹脂組成物が含まれる溶液を基板に塗布し、乾燥、硬化すればよい。塗布する方法としては塗布する溶液の粘度や塗布速度等によって異なるが、通常例えば、ロールコーター、ブレードコーター、グラビアコーター、カーテンフローコーター、ダイコーターやスプレー法等を用いれば良い。塗布溶液を塗布した後、加熱して乾燥及び親水性樹脂の架橋を行う。加熱温度は通常 50～200℃程度である。感光層の膜厚は特に制限はないが、通常 0.5～10  $\mu\text{m}$  程度が好ましい。

#### 【0084】

本発明の印刷用原版に於いては、親水性樹脂からなる感光層を形成した後、カレンダー加工したり、又該感光層を保護するために感光層の上にフィルムを積層しても良い。

#### 【0085】

本発明の平版印刷用原版は光吸収剤の吸収波長域の光、例えば 750～1100 nm の領域の光を照射すると、光吸収剤が該光を吸収して発熱する。この発熱により感光層の光照射部は、有機微粒子が熱融着して親水性が失われ親インク化する。こうして得られるものが平版印刷用版である。この際、光の照射量を大きくし過ぎたり、又光吸収剤を多量に添加したりすると感光層が分解、燃焼等によって除去、融除されてしまい、照射部の周辺に分解物が飛散するので、このようなことは避けなければならない。

#### 【0086】

このように本発明の平版印刷用原版は光を照射した部分の感光層の親水性が親インク性に特性が変化し、現像や拭き取り操作をしなくても光の照射部にはインクが付着し、印刷が可能となる。

#### 【0087】

本発明における平版印刷用原版の光の照射に用いられる光の波長は特に限定はなく、光吸収剤の吸収波長域に合致する光を用いればよい。照射に際しては照射速度の点から収束光を高速で走査するのが好ましく、使用し易く、且つ高出力の光源が適しており、この点から照射する光としてはレーザー光、特に 750～1100 nm の波長域の発振波長を有するレーザーの光が好ましく、例えば 830 nm の高出力半導体レーザーや 1064 nm

mのYAGレーザーが用いられる。これらのレーザーを搭載した露光機は所謂サーマル用プレートセッター（露光機）として既に市場に供されている。

#### 【実施例】

##### 【0088】

以下に本発明を実施例により具体的に説明する。なお、実施例における分子量値（重量平均分子量  $M_w$ ）はGPC測定により得た。測定条件は以下の通りである。

##### 【0089】

カラム : TSK gel Super AWM-H x 2 (東ソー株式会社製)

カラム温度 : 40℃

移動相 : 0.1M  $\text{NaNO}_3$  aq

流量 : 0.6 mL/min

検出 : RI

測定装置 : 510 高圧ポンプ、RI-101 (昭和電工株式会社製)

分子量校正 : 単分散PEO

(Polymer Laboratories 社製)

また、ブルックフィールド粘度は、親水性樹脂水溶液を25℃に調温した水浴に3時間入れておいた後に、東機産業（株）社製、B型粘度計（型式BL）を用いて測定した。粘度の計測を開始してから1分後の値を試料のブルックフィールド粘度とした。

##### 【0090】

(親水性樹脂の合成)

(架橋用親水性樹脂P-1の合成)

純水335gをフラスコに仕込み、窒素をバブリングして溶存酸素を除去した後、80℃に昇温した。窒素ガスを上記フラスコに流しながら、そこにアクリルアミド63.75g、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート11.25g、純水300gからなるモノマー溶液と過硫酸カリウム0.225gを純水40gに溶解した開始剤の水溶液を、内温を80℃に維持しながら、別々に2時間に渡り連続滴下した。滴下終了後、80℃で3時間重合を続けた後、冷却し、重合溶液をフラスコより抜き出した。該重合溶液の固形分は10%であった。得られた親水性樹脂P-1の分子量は、 $M_w$ が40万であった。また、該親水性樹脂P-1水溶液の25℃におけるブルックフィールド粘度は940センチポイズであった。

##### 【0091】

(架橋用親水性樹脂P-2の合成)

純水335gをフラスコに仕込み、窒素をバブリングして溶存酸素を除去した後、80℃に昇温した。窒素ガスを上記フラスコに流しながら、そこにアクリルアミド67.5g、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート7.5g、純水120gからなるモノマー溶液と過硫酸カリウム0.225gを純水47gに溶解した開始剤の水溶液を、内温を80℃に維持しながら、別々に2時間に渡り連続滴下した。滴下終了後、80℃で3時間重合を続けた後、冷却し、重合溶液をフラスコより抜き出した。該重合溶液の固形分は13%であった。得られた親水性樹脂P-2の分子量は、 $M_w$ が45万であった。また、該親水性樹脂P-2水溶液の25℃におけるブルックフィールド粘度は2200センチポイズであった。

##### 【0092】

(非架橋用親水性樹脂P-3の合成)

純水335gをフラスコに仕込み、窒素をバブリングして溶存酸素を除去した後、80℃に昇温した。窒素ガスを上記フラスコに流しながら、そこにアクリルアミド74.25g、純水75g、メタリルスルホン酸ナトリウム0.75g、過硫酸カリウム0.75gを溶解した開始剤/モノマー水溶液を、内温を80℃に維持しながら、2時間に渡り連続滴下した。滴下終了後80℃で3時間重合を続けた後、冷却し、重合溶液をフラスコより抜き出した。該重合溶液の固形分は15%であった。得られた親水性樹脂P-3の分子量

は、Mwが39万であった。また、該親水性樹脂P-3水溶液の25℃におけるブルックフィールド粘度は600センチポイズであった。

#### 【0093】

(非架橋用親水性樹脂P-4の合成)

純水600gをフラスコに仕込み、窒素をバブリングして溶存酸素を除去した後、80℃に昇温した。窒素ガスを上記フラスコに流しながら、そこにアクリルアミド75g、純水75g、過硫酸カリウム0.75gを溶解した開始剤/モノマー水溶液を、内温を80℃に維持しながら、2時間に渡り連続滴下した。滴下終了後、80℃で3時間重合を続けた後、冷却し、重合溶液をフラスコより抜き出した。該重合溶液の固形分は10%であった。得られた親水性樹脂P-4の分子量は、Mwが24万であった。また、該親水性樹脂P-4水溶液の25℃におけるブルックフィールド粘度は300センチポイズであった。

#### 【0094】

##### 実施例1

下記組成にて、親水性樹脂水溶液、架橋剤、有機微粒子および光吸収剤を室温にて混合し、感光性樹脂組成物の水溶液を得た。なお、以下に示す「部」はそれぞれの樹脂または化合物の、固形分についての重量部を示す。

#### 【0095】

親水性樹脂P-1 19部

親水性樹脂P-3 10部

メチル化メラミン樹脂(三井サイテック(株)製サイメル<sup>TM</sup>385) 25部

ウレタン微粒子(三井化学(株)製エマルジョンオレスター<sup>TM</sup>UD350) 29部

シアニン色素(メタノール溶液中での $\lambda_{\max}$  784nm,  $\epsilon_{\max}$   $2.43 \times 10^5 \text{ L m}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) 17部

アニオン性界面活性剤(第一工業製薬(株)製ネオコール<sup>TM</sup>YSK) 0.2部

次いで、厚さ0.2mmのポリエステルフィルムに該感光性樹脂組成物水溶液を、ドクターブレードを用いて塗布した後、140℃で15分間乾燥し、2 $\mu\text{m}$ の膜厚の感光層を成膜して平版印刷用原版を作成した。

#### 【0096】

この版に波長830nmの半導体レーザー光を350mJ/cm<sup>2</sup>の照射エネルギー密度となるように集光しながら走査照射して、200線/インチの画像情報の描画を行い、印刷版を作製した。描画を行った印刷版の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、図1および図2に示すように、約2 $\mu\text{m}$ のドメインサイズでの相分離構造が、画線部、非画線部の両方に確認された。別途同様に作製した印刷版について、同様に描画を行い、湿し水を用いるオフセット印刷機(小森コーポレーション製SPRINT21)にセットし、インクとして東洋インキ製造(株)製のハイエコー<sup>TM</sup>SOY、湿し水として(株)日研化学研究所製のH液アストロマーク3の3%水溶液を使用し、一万枚の印刷を行ったところ、良好な印刷画像を得た。その後、一旦、印刷版の全面にインクを付着させた後に、印刷を行い、インク汚れの回復性を確認した。20枚目の印刷物において、非画線部の汚れは解消し、その際、96%網点部の絡みも発生しておらず、良好なインク汚れに対する回復性を確認した。さらに該印刷済みの版の表面を走査型電子顕微鏡で観察した。図3に該印刷済み版の非画線部の走査型電子顕微鏡による写真を示す。約2 $\mu\text{m}$ の空隙が観察され、印刷中に、該2 $\mu\text{m}$ のドメインで存在していた組成物が溶出していることを確認した。

#### 【0097】

##### 比較例1

感光性樹脂組成物において、親水性樹脂P-3を添加せず、親水性樹脂P-1を35部添加した以外は、実施例1と同様の組成で感光性樹脂組成物水溶液を調整し、印刷原版を作成し、描画を行い、印刷版を作製し、この版の印刷評価を行った。一万枚の印刷を行ったところ、良好な印刷画像を得た。その後、一旦、印刷版の全面にインクを付着させた後に、印刷を行い、インク汚れの回復性を確認した。300枚印刷しても、非画線部のインク汚れは完全には解消せず、また、その際、85%以上の網点部に絡みが発生していた。

該印刷版についても印刷前の版を走査型電子顕微鏡で、その表面を観察した。図4に示すように、表面状態は実施例1で示した版と明確に異なり、 $\mu\text{m}$ 単位での分離構造は観察されなかった。

#### 【0098】

##### 実施例2

感光性樹脂組成物において、親水性樹脂P-1の代わりに親水性樹脂P-2を用いた以外は、実施例1と同様の組成で感光性樹脂組成物水溶液を調整し、印刷原版を作成し、描画を行い、印刷版を作製した。この印刷版の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、約 $1\mu\text{m}$ のドメインサイズでの相分離構造が、画線部、非画線部の両方に確認された。別途同様に作製した印刷版について、同様に描画を行い、印刷評価を行った。一万枚の印刷を行ったところ、良好な印刷画像を得た。その後、一旦、印刷版の全面にインクを付着させた後に、印刷を行い、インク汚れの回復性を確認した。30枚目の印刷物において、非画線部の汚れは解消し、その際、96%網点部の絡みも発生しておらず、良好なインク汚れに対する回復性を確認した。さらに該印刷済みの版の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、約 $1\mu\text{m}$ の空隙が観察され、印刷中に、該 $1\mu\text{m}$ のドメインで存在していた組成物が溶出していることを確認した。

#### 【0099】

##### 実施例3

感光性樹脂組成物において、親水性樹脂P-3の代わりに親水性樹脂P-4を用いた以外は、実施例1と同様の組成で感光性樹脂組成物水溶液を調整し、印刷原版を作成し、描画を行い、印刷版を作製した。印刷版の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、約 $1\mu\text{m}$ のドメインサイズでの相分離構造が、画線部、非画線部の両方に確認された。別途同様に作製した印刷版について、同様に描画を行い、印刷評価を行った。一万枚の印刷を行ったところ、良好な印刷画像を得た。その後、一旦、印刷版の全面にインクを付着させた後に、印刷を行い、インク汚れの回復性を確認した。70枚目の印刷物において、非画線部の汚れは解消し、その際、96%網点部の絡みも発生しておらず、良好なインク汚れに対する回復性を確認した。さらに該印刷済みの版の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、約 $1\mu\text{m}$ の空隙が観察され、印刷中に、該 $1\mu\text{m}$ のドメインで存在していた組成物が溶出していることを確認した。

#### 【0100】

##### 実施例4

感光性樹脂組成物において、配合量を、P-1を24部、P-3を5部とした以外は、実施例1と同様の組成で感光性樹脂組成物水溶液を調整し、印刷原版を作成し、描画を行い、印刷版を作製した。印刷版の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、約 $1\mu\text{m}$ のドメインサイズでの相分離構造が、画線部、非画線部の両方に確認された。別途同様に作製した印刷版について、同様に描画を行い、印刷評価を行った。一万枚の印刷を行ったところ、良好な印刷画像を得た。その後、一旦、印刷版の全面にインクを付着させた後に、印刷を行い、インク汚れの回復性を確認した。60枚目の印刷物において、非画線部の汚れは解消し、その際、96%網点部の絡みも発生しておらず、良好なインク汚れに対する回復性を確認した。さらに該印刷済みの版の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、約 $1\mu\text{m}$ の空隙が観察され、印刷中に、該 $1\mu\text{m}$ のドメインで存在していた組成物が溶出していることを確認した。

#### 【0101】

##### 実施例5

感光性樹脂組成物において、親水性樹脂の配合量を、P-1を21部、P-3を14部、とした以外は、実施例4と同様の組成で感光性樹脂組成物水溶液を調整し、印刷原版を作成し、描画を行い、印刷版を作製した。印刷版の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、約 $3\mu\text{m}$ のドメインサイズでの相分離構造が、画線部、非画線部の両方に確認された。別途同様に作製した印刷版について、同様に描画を行い、印刷評価を行った。一万枚の印刷を行ったところ、良好な印刷画像を得た。その後、一旦、印刷版の全面にインクを

付着させた後に、印刷を行い、インク汚れの回復性を確認した。20枚目の印刷物において、非画線部の汚れは解消し、その際、96%網点部の絡みも発生しておらず、良好なインク汚れに対する回復性を確認した。さらに該印刷済みの版の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、約3 $\mu$ mの空隙が観察され、印刷中に、該3 $\mu$ mのドメインで存在していた組成物が溶出していることを確認した。

#### 【0102】

##### 実施例 6

下記組成にて、親水性樹脂水溶液、架橋剤、有機微粒子および光吸収剤を室温にて混合し、感光性樹脂組成物の水溶液を得た。

#### 【0103】

親水性樹脂 P-2 25部

親水性樹脂 P-4 13部

メチル化メラミン樹脂（三井サイテック（株）製サイメル<sup>TM</sup>385） 25部

ウレタン微粒子（三井化学（株）製エマルジョンオレスター<sup>TM</sup>UD350） 20部

シアニン色素（メタノール溶液中での $\lambda_{\max}$  784nm,  $\epsilon_{\max}$   $2.43 \times 10^5$  L m o l<sup>-1</sup> c m<sup>-1</sup>） 17部

アニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製ネオコール<sup>TM</sup>YSK） 0.2部

その後、実施例1と同様の操作で、印刷原版を作成し、描画を行い、印刷版を作製した。印刷版の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、約2 $\mu$ mのドメインサイズでの相分離構造が、画線部、非画線部の両方に確認された。別途同様に作製した印刷版について、同様に描画を行い、印刷評価を行った。一万枚の印刷を行ったところ、良好な印刷画像を得た。その後、一旦、印刷版の全面にインクを付着させた後に、印刷を行い、インク汚れの回復性を確認した。40枚目の印刷物において、非画線部の汚れは解消し、その際、96%網点部の絡みも発生しておらず、良好なインク汚れに対する回復性を確認した。さらに該印刷済みの版の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、約2 $\mu$ mの空隙が観察され、印刷中に、該2 $\mu$ mのドメインで存在していた組成物が溶出していることを確認した。

#### 【0104】

##### 実施例 7

下記組成にて、親水性樹脂水溶液、架橋剤、有機微粒子および光吸収剤を室温にて混合し、感光性樹脂組成物の水溶液を得た。

#### 【0105】

親水性樹脂 P-1 13部

親水性樹脂 P-3 8部

メチル化メラミン樹脂（三井サイテック（株）製サイメル<sup>TM</sup>385） 20部

ウレタン微粒子（三井化学（株）製エマルジョンオレスター<sup>TM</sup>UD350） 42部

シアニン色素（メタノール溶液中での $\lambda_{\max}$  784nm,  $\epsilon_{\max}$   $2.43 \times 10^5$  L m o l<sup>-1</sup> c m<sup>-1</sup>） 17部

アニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製ネオコール<sup>TM</sup>YSK） 0.2部

その後、実施例1と同様の操作で、印刷原版を作成し、描画を行い、印刷版を作製した。印刷版の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、約3 $\mu$ mのドメインサイズでの相分離構造が、画線部、非画線部の両方に確認された。別途同様に作製した印刷版について、同様に描画を行い、印刷評価を行った。一万枚の印刷を行ったところ、良好な印刷画像を得た。その後、一旦、印刷版の全面にインクを付着させた後に、印刷を行い、インク汚れの回復性を確認した。40枚目の印刷物において、非画線部の汚れは解消し、その際、96%網点部の絡みも発生しておらず、良好なインク汚れに対する回復性を確認した。さらに該印刷済みの版の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、約3 $\mu$ mの空隙が観察され、印刷中に、該3 $\mu$ mのドメインで存在していた組成物が溶出していることを確認した。

#### 【0106】

**実施例 8**

感光性樹脂組成物において、色素をメタノール溶液中での  $\lambda_{\max}$  784 nm,  $\epsilon_{\max}$   $2.04 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であるシアニン色素（日本シイベルヘグナー（株）製 ADS 785 WS）とした以外は、実施例 1 と同様の組成で、感光性樹脂組成物水溶液を調整し、印刷原版を作成し、描画を行い、印刷版を作製した。印刷版の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、約  $2 \mu\text{m}$  のドメインサイズでの相分離構造が、画線部、非画線部の両方に、確認された。別途同様に作製した印刷版について、同様に描画を行い、印刷評価を行った。一万枚の印刷を行ったところ、良好な印刷画像を得た。その後、一旦、印刷版の全面にインクを付着させた後に、印刷を行い、インク汚れの回復性を確認した。20 枚目の印刷物において、非画線部の汚れは解消し、その際、96% 網点部の絡みも発生しておらず、良好なインク汚れに対する回復性を確認した。さらに該印刷済みの版の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、約  $2 \mu\text{m}$  の空隙が観察され、印刷中に、該  $2 \mu\text{m}$  のドメインで存在していた組成物が溶出していることを確認した。

**【産業上の利用可能性】****【0107】**

近赤外領域の光に感光し、版に直接レーザー光で描画でき、且つ現像や拭き取り操作が不要で、印刷時に非画線部にインクが付着した際にも、インク汚れが速やかに解消される感光層を有する平版印刷用原版およびその原版から得られる平版印刷用版を提供する。

**【図面の簡単な説明】****【0108】**

【図 1】 実施例 1 で作製した印刷版の表面を走査型電子顕微鏡で観察した電子写真である。（白い部分が画線部で黒い部分が非画線部。）倍率 1000 倍。

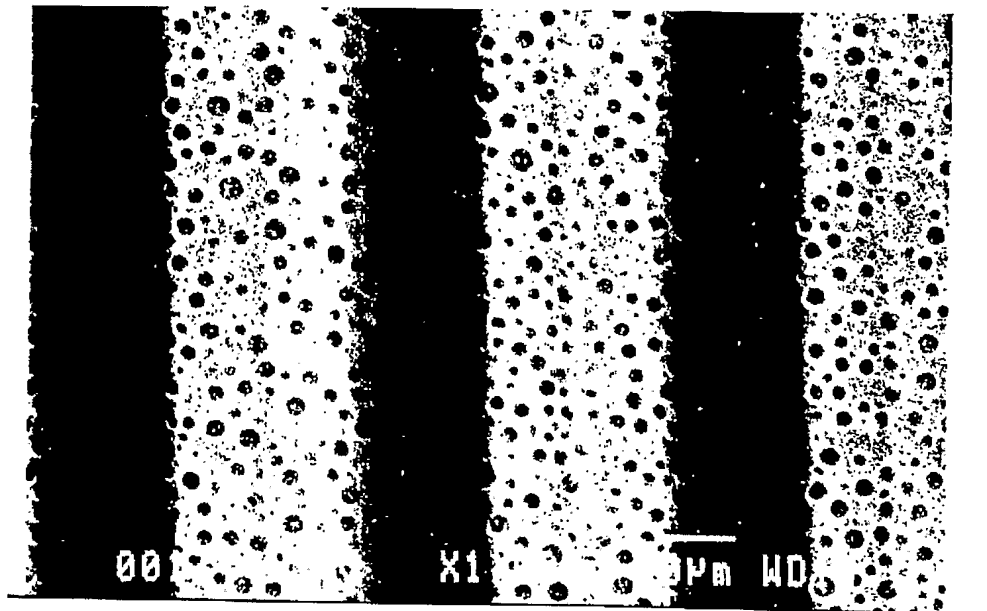
【図 2】 図 1 の拡大図である。倍率 5000 倍。

【図 3】 実施例 1 で作製した印刷版の、印刷後の非画線部表面を走査型電子顕微鏡で観察した電子写真である。倍率 5000 倍。

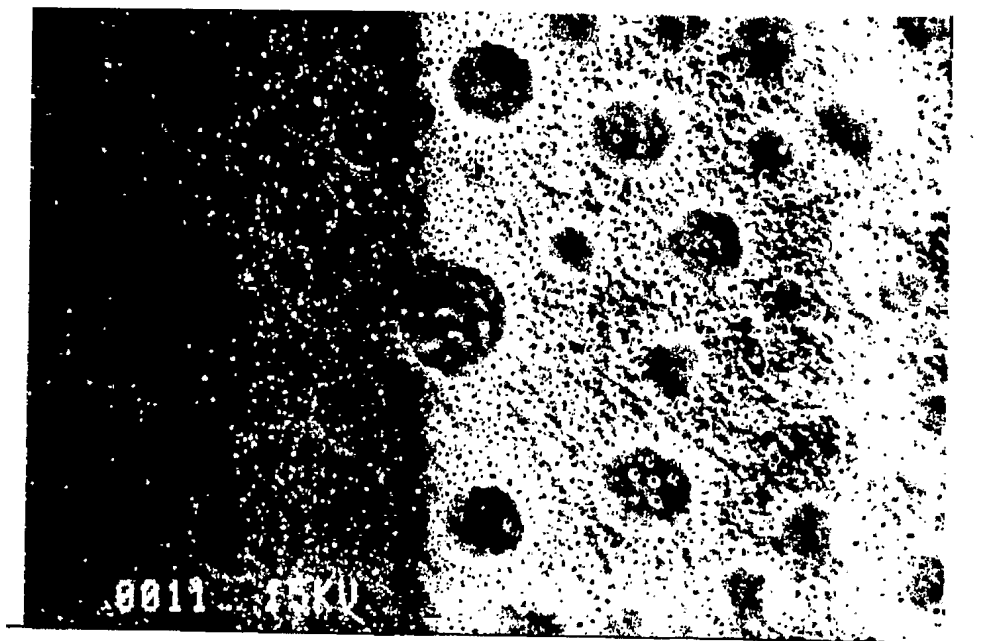
【図 4】 比較例 1 で作製した印刷版の表面を走査型電子顕微鏡で観察した電子写真である。（白い部分が画線部で黒い部分が非画線部。）倍率 1000 倍。

【書類名】 図面

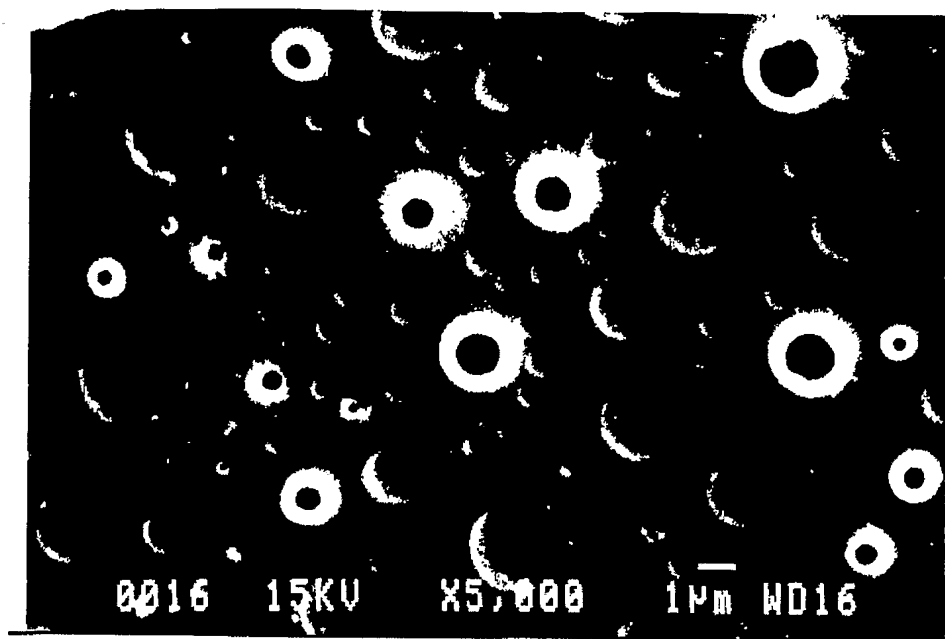
【図 1】



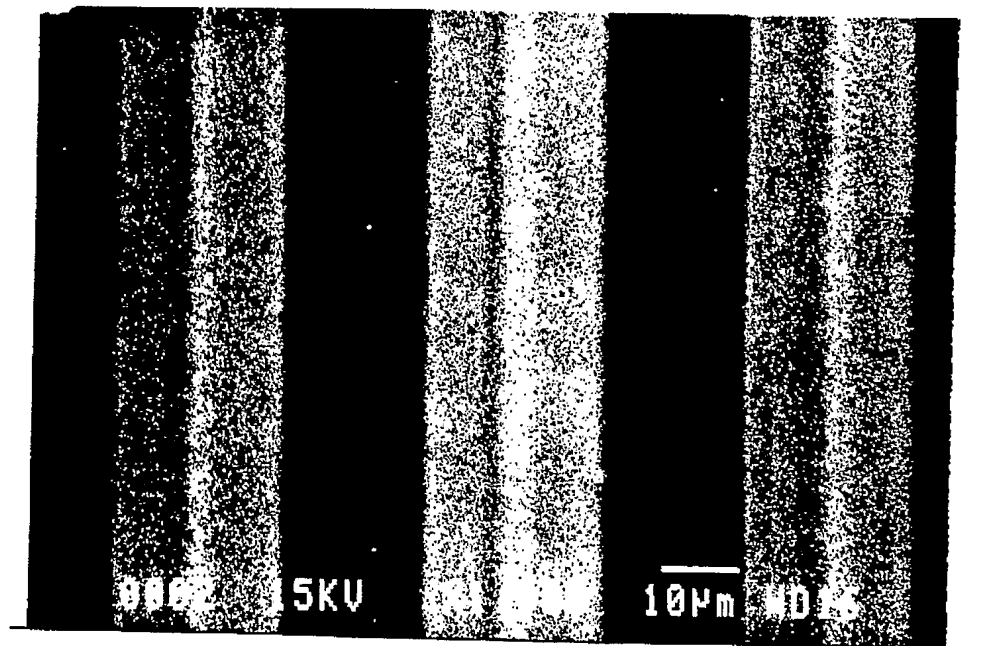
【図 2】



【図 3】



【図 4】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 近赤外領域の光に感光し、版に直接レーザー光で描画でき、且つ現像や拭き取り操作が不要で、印刷時に非画線部にインクが付着した際にも、インク汚れが速やかに解消される、主として樹脂からなる親水層を有する印刷版およびその印刷版に用いられる感光性樹脂組成物を提供することである。

【解決手段】 支持体の上に設けた感光層に、水に溶出し得る成分が $10\mu\text{m}$ 以下のドメインサイズで存在している、光の照射によって感光層表面が親インク性に変化する性質を有する平版印刷用原版及び支持体の上に設けた感光層に、水に溶出し得る親水性樹脂を含有する、光の照射によって感光層表面が親インク性に変化する性質を有する平版印刷用原版、及び該原版から得られる平版印刷用版。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 4 3 2 8 7 8
受付番号	5 0 3 0 2 1 4 5 9 2 4
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0 0 9 2
作成日	平成 1 6 年 1 月 5 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年12月26日

特願 2 0 0 3 - 4 3 2 8 7 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 8 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号

氏 名

三井化学株式会社